

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

KAISERLICHES PATENTAMT.



PATENTSCHRIFT

— № 100522 —

KLASSE 78: SPRENGSTOFFE, ZÜNDHOLZHERSTELLUNG.

AUSGEGEBEN DEN 5. NOVEMBER 1898.

SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES ET D'EXPLOSIFS
BERGÈS, CORBIN & CIE IN GRENOBLE.

Verfahren zur Herstellung von Chloratsprengstoffen.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 11. Juni 1897 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Bereitung von Sprengstoffen mit Chloratbasis und besteht in einem Verfahren, welches diese Sprengstoffe in sehr beständiger, gegen Schlag und Wärme wenig empfindlicher Beschaffenheit unter Wegfall der bisher mit ihrer Fabrication verknüpften Gefährlichkeiten herzustellen ermöglicht.

Die Erfindung beruht auf der lösenden Wirkung, welche pflanzliche und thierische Oele auf aromatische Nitro- und Azoderivate äußern und welche durch Beihülfe eines Wärmegrades, der unterhalb der Zersetzungstemperatur jener verbleibt, so hoch steigerbar ist, daß die Lösung beim Abkühlen zu einer festen Masse geseht, wobei man es in der Hand hat, diese vermittelst größerer oder minderer Dosis des Lösemittels mit einem gewünschten Grad von Formbarkeit zu versehen. Diese Lösung läßt sich durch Anwendung eines geeigneten Grades von Leichtflüssigkeit und des Chlorates als feines Pulver so ungemein innig und gleichmäßig mit dem letzteren vermischen, daß eine durchaus homogene Masse entsteht, in welcher die Chlorattheilchen so dicht eingehüllt sind, daß sie im Falle von Natriumchlorat keine Spur von Hygroskopicität aufweist. Diese Eigenschaften werden durch den Zusatz von gepulverter Kohle oder Kohlehydraten (wie Stärke) nicht beeinträchtigt, so daß auch diese bekannten Componenten zur Bereitung der Chloratsprengstoffe mit Vortheil verwendbar sind.

Im Falle die Löslichkeit des aromatischen Nitro- oder Azoderivates im Oel zu gering ist, um durch die gestattete Temperatur zu einer genügend steifen Masse zu gelangen, kann man nach den Erfahrungen des Erfinders die Löslichkeit erheblich dadurch stärken, daß man das aromatische Nitroderivat oder Azoderivat mit einem zweiten aromatischen Nitroderivat oder Azoderivat verbindet.

Ueberschuß von Oel ist zu vermeiden, indem derselbe bei höherer Temperatur ausschwitzt; im Allgemeinen soll das Oel bei der mit dem angewendeten einfachen Derivat oder der Derivatverbindung angänglichen Höchsttemperatur in solcher Menge zur Anwendung kommen, daß das Gemisch für die Knetbarkeit hinreichend dünnflüssig bleibt, die bereitete feste oder plastische Masse aber bei höchster Sommertemperatur kein Oel ausschwitzt.

Die nach vorliegender Erfindung hergestellten Chloratsprengstoffe lassen sich bis auf 150 bis 200° erhitzen ohne Aenderung der Zusammensetzung, und entwickeln bei der Explosion im Durchschnitt die zehnfache Kraft des Schwarzpulvers.

Bei der Explosion wirkt das Oel als verbrennlicher Körper, d. h. wie auch der etwaige Zusatz von Kohle oder Kohlehydrat, als Kohlen säure bzw. Kohlenoxyd-Entwickler.

Die dargelegten Eigenschaften der Sprengstoffe werden nicht erzielt, wenn man die Nitro- bzw. Azoderivate nur kalt mit dem Oel anfeuchtet, in welchem Falle dasselbe in

(2. Auflage, ausgegeben am 3. November 1902.)

der Wärme auch aüsschwitzt; dagegen läßt Befeuchten mit dem Oel in der Wärme eine gewisse Verbesserung erzielen, die selbstverständlich mit der Oelmenge wächst.

Es wird hiermit ausdrücklich hervorgehoben, daß der Ausdruck Nitroderivate die Nitroäther (Nitroglycerin, Nitrocellulose etc.) nicht umschließt, sondern beschränkt sein soll auf a) aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, wie Mononitrobenzol, Mononitronaphtalin, Dinitronaphtalin, Trinitronaphtalin, Dinitrobenzol; b) Nitrophenole, wie Trinitrophenole, Pikrinsäure, Tetranitrodiphenole etc., und c) aromatische Nitroamine, wie Nitroanilin, Nitrodiphenylamin etc. Diese Nitroderivate sind wie in der Kälte, so auch in der Wärme unlöslich in Mineralölen, in der Kälte auch wenig löslich in pflanzlichen und thierischen Oelen; dagegen in letzteren in der Wärme in veränderlicher Menge lösbar. Bei der technischen Wichtigkeit des Gegenstandes sei es gestattet, diese Verhältnisse durch einige Beispiele klar zu legen:

Rohes Mononitronaphtalin schmilzt bei etwa 52°, gereinigt und sublimirt bei ca. 61°; bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20°) löst Ricinusöl etwa 25 Gewichtsprocente dieses Nitroderivates, d. h. das Lösungsproduct enthält auf 75 Gewichtstheile Ricinusöl 25 Gewichtstheile Mononitronaphtalin. Von 65° ab nun ist letzteres in jedem Verhältniß mit Ricinusöl mischbar. Leinöl und Olivenöl besitzen so ziemlich das gleiche Lösungsvermögen. Eine mit gleichen Gewichtstheilen hergestellte Lösung erstarrt bei der Abkühlung.

Die rohen Dinitronaphtaline (bekanntlich Gemische von α - und β -Dinitronaphtalin mit den Schmelzpunkten bezw. 270° und 170°) sind nur wenig löslich in Ricinusöl, welches bei gewöhnlicher Temperatur kaum 1 pCt. davon aufnimmt; bei 100° wächst die Aufnahmefähigkeit auf 4 bis 5 pCt.; bei 125° ist die Löslichkeit auf 60 pCt. gestiegen; bei der Schmelztemperatur (170 bis 180°) des Derivates sind letzteres und das Oel in jedem Verhältniß mischbar. Die Lösung erstarrt bei der Abkühlung.

Rohes Dinitrobenzol hat den Schmelzpunkt bei 70°, reines bei 90°. Bei gewöhnlicher Temperatur beträgt seine Löslichkeit in Ricinusöl etwa 4 pCt., in Olivenöl etwa 3 pCt., in Leinöl etwa 5 pCt.; bei 90° (Schmelzpunkt) lösen 20 g Ricinusöl 20 g Dinitrobenzol zu einer klaren Lösung, die beim Abkühlen erstarrt.

Pikrinsäure (Trinitrophenol) schmilzt bei 125°; bei gewöhnlicher Temperatur löst Leinöl ungefähr 5 pCt., Ricinusöl ca. 4 pCt., Olivenöl ca. 1 pCt. Bei 100° steigt die Löslichkeit für Ricinusöl auf ca. 20 pCt., bei 125 bis 130° auf mehr als 50 pCt. (wendet man mehr Pikrin-

säure an, so schwimmt der Ueberschufs als braun gefärbte Schicht über der Oellösung).

Die Azoderivate, Azobenzol, Azoxybenzol, Amidoazobenzol, Diamidoazobenzol etc., sind ebenfalls in der Wärme bedeutend löslicher in thierischen und pflanzlichen Oelen als in der Kälte, während die meisten davon in mineralischen Oelen selbst in der Wärme unlöslich oder nur wenig löslich sind.

Doppelverbindungen.

Gewisse der aromatischen Nitro- und Azoderivate besitzen eine selbst in höherer Wärme verhältnißmäßig nur geringe Löslichkeit in pflanzlichen und thierischen Oelen. So z. B. löst sich Pikrinsäure bei 125 bis 130° (Schmelzpunkt) nur zu 50 pCt. Diese hohen Temperaturen sind indeß technisch nicht in allen Fällen angängig, auch führen sie nicht immer zu einer genügend hochgradigen Lösung. Es hat sich nun gezeigt, daß die Körper, welche aus der chemischen Verbindung von Nitroderivat mit Nitro- oder Azoderivat bezw. von Azoderivat mit Nitro- oder Azoderivat hervorgehen, bei viel niedrigeren Temperaturen im Oel sich lösen, als ihre Componenten je für sich, so daß sie einen in Beziehung auf den Procentgehalt des Sprengstoffes an Kohlensäure bezw. Kohlenoxydentwickler sehr vortheilhaften Ersatz für jene bilden, wozu noch der Vortheil tritt, daß die mit den Doppelverbindungen bereiteten Sprengstoffe bei weitem kräftiger wirken.

Die Darstellung der beregten Doppelkörper kann nach der bekannten Methode, indem man die Componenten Atom für Atom combinirt, oder durch Schmelzung erfolgen. Im letzteren Falle schmilzt man zunächst den Componenten vom niedrigsten Schmelzpunkt und trägt dann den zweiten in die Schmelze ein. Durch Vereinigung eines sehr leicht schmelzbaren Componenten, wie Mononitronaphtalin, mit einem schwer schmelzbaren, wie Pikrinsäure, wird eine Doppelverbindung erzielt, deren Schmelz- und Lösungspunkte (bezüglich der beregten Oele) bedeutend tiefer liegen als diejenigen der Pikrinsäure.

Schließt die Unbeständigkeit des zu benutzenden Nitroderivates die Anwendbarkeit des Schmelzverfahrens aus, so löst man die beiden Nitrocomponenten nach einander in dem Oel, indem man zunächst das leichter lösliche in Lösung führt. Man kann übrigens diese Ausführungsform in allen Fällen anwenden; sie führt immer zur Auflösung einer ganz beträchtlichen Menge von Nitroderivaten. Z. B. während man vermittelst 1 kg des Oeles unter Anwendung einer Temperatur von 125° nur 500 g Pikrinsäure zu lösen vermag, kann man bei 100° davon 555 g in Lösung führen, nachdem man zuvor im Oel 345 g Mono-

nitronaphtalin gelöst hat, und auf 860 g, wenn man die Lösung des Mononitronaphtalins bei 125° bereitete, von welchem bei dieser Temperatur 640 g in Lösung gehen.

Zur Darstellung der beregten Doppelverbindungen kann man auch in der Weise verfahren, daß man die Componenten in einem beliebigen geeigneten gemeinsamen Lösemittel, wie Aether, Alkohol, Aceton, Benzin etc., löst, das Lösemittel durch Verdampfung verjagt und die verbleibende Doppelverbindung im gewählten Oel löst.

Der Erfinder mißt den genannten Doppelverbindungen einen ganz hervorragenden Werth für die Sprengstofffabrikation bei, und werden aus diesem Grunde noch einige Einzelheiten über Bereitung, Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse der werthvollsten mitgetheilt.

Zur Bereitung von Pikronitronaphtalin wird in einem vermittelst Wasserbades oder Dampfes auf 50 bis 100° erhitzten Gefäß 1 kg Mononitronaphtalin geschmolzen und der Schmelze in kleinen Portionen 1,320 kg Pikrinsäure hinzugesetzt; nach vollständiger Lösung der letzteren gießt man in Platten. Die erhaltene Doppelverbindung schmilzt bei 74°. In der Kälte lösen sich davon etwa 5 pCt. in Ricinusöl; bei 100° gehen 80 pCt. in Lösung, und es erstarrt die Masse bei der Abkühlung. Bei einer Temperatur von 105 bis 110° vermögen 20 g Ricinusöl vom Pikronitronaphtalin 20, 25 und selbst 30 g aufzulösen. Die anderen Oele verhalten sich ähnlich, nur ist bei Leinöl zu beachten, daß dasselbe in der Wärme etwas angegriffen wird.

Pikronitrobenzol wird in gleicher Weise unter Anwendung von 1 kg Dinitrobenzol und 1,360 kg Pikrinsäure bereitete; es schmilzt bei 88°. In der Kälte löst Ricinusöl davon 6 bis 7 pCt., bei 100° etwa 50 pCt.; oberhalb 100° lösen 20 g Ricinusöl 20 g Pikronitrobenzol.

Die Pikrate von Amidoazobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol und der Nitrodiphenylamine zeigen ungefähr die gleiche Löslichkeit in Ricinusöl, wie das zu ihrer Bereitung benutzte Azoderivat; Diamidoazobenzolpikrat ist dagegen weniger löslich als das Diamidoazobenzol.

Zur Darstellung der Pikroazoderivate verfährt man in der Weise, daß man zuerst die Azoderivate unter Zuhülfenahme einer Temperatur von 80 bis 100° im Oel löst und dann die Pikrinsäure in kleinen Portionen zusetzt. Die so hergestellten Lösungen vertragen eine die Zersetzungstemperatur der benutzten Azoderivate beträchtlich übersteigende Erhitzung; sie lassen sich, ohne der Zersetzung oder Explosion zu unterliegen, bis auf 200° erhitzen.

Im Allgemeinen kann Pikraminsäure als Ersatz der Pikrinsäure Anwendung finden.

Weitere Beispiele sind die Verbindungen von Nitrobenzol mit Nitronaphtalinen. Hier ermöglicht die Anwesenheit des ersteren Körpers, im Oel eine größere Menge des letztgenannten Nitroderivates einzuführen. Z. B. 20 g Oel lösen in der Kälte nicht über 5 g Nitronaphtalin; nimmt man dagegen 10 g Oel, welches 10 g Nitrobenzol enthält, so kann man darin 10 g Nitronaphtalin lösen.

Ferner von Nitrobenzol und Azoxybenzol, Nitrobenzol und Nitranilin, Nitronaphtalin und Nitranilin. Hier sind Azoxybenzol und Nitranilin an sich in Oel wenig löslich, während sie bei Anwesenheit von Nitrobenzol bezw. Nitronaphtalin in größerer Menge in Lösung gehen. Als Beispiele für Dosierungsverhältnisse seien folgende angeführt, wobei unter Oel ein pflanzliches oder thierisches Oel zu verstehen ist.

1. Oel	100 g,
Mononitronaphtalin	70 g,
Dinitronaphtalin	50 g.
2. Oel	20 g,
Mononitronaphtalin	140 g,
Mononitrobenzol	40 g.
3. Oel	50 g,
Mononitrobenzol	80 g,
Dinitronaphtalin	100 g.
4. Oel	100 g,
Azobenzol	90 g,
Dinitronaphtalin	40 g.
5. Oel	100 g,
Mononitronaphtalin	100 g,
Azoxybenzol	50 g.
6. Oel	100 g,
Azobenzol	100 g,
Azoxybenzol	50 g.
7. Oel	40 g,
Mononitrobenzol	80 g,
Nitranilin	80 g.

Diese Beispiele ließen sich ins Unendliche vermehren, da bekanntlich die beregten Derivate die Eigenschaften besitzen, sich gegenseitig zu lösen.

Zur Darstellung der gekennzeichneten Chloratsprengstoffe verfährt man zweckmäßig so, daß man in dem jeweilig geeignetsten Oele das Nitro- bezw. Azoderivat löst unter Zuhülfenahme von Wärme, die im Bedarfsfalle und falls es ohne Zersetzung des Derivates bezw. Explosion angängig ist, bis zum Schmelzpunkte des Derivates gesteigert werden mag, und zwar,

um Ausschwitzung des Oeles zu verhüten, unter Anwendung des letzteren in solcher Menge, daß die Lösung bei Abkühlung auf die höchste Sommertemperatur zu einer festen bzw. steif breiigen Masse erstarrt. Läßt sich das gewählte Derivat nicht ohne gefährdende Erhitzung in der zur Erzielung einer festen oder noch plastischen Masse benötigten Menge lösen, so stellt man die bezüglich Löslichkeit günstigste Doppelverbindung desselben mit einem zweiten Nitro- oder Azoderivat her und löst diese in der erforderlichen Oelmenge.

Die Lösung wird in eine Knetmaschine gebracht und hier, während man sie auf einer, gute Dünnschmelze sichernden Temperatur erhält, zunächst mit der gepulverten Stärke oder Kohle, wenn man solche im Sprengstoff wünscht, so lange verknetet, bis eine gleichmäßig innige Mischung eingetreten ist. Hiernach fügt man unter fortwährendem Kneten das (Kalium-Natrium) Chlorat oder Perchlorat in kleinen Portionen hinzu und knetet so lange, bis möglichst Gleichmäßigkeit erzielt ist. Hiernach ist der Sprengstoff als solcher fertig.

Nach den Erfahrungen des Erfinders ergeben die folgenden allgemeinen Dosierungsverhältnisse gute Sprengstoffe:

- a) mit Stärke oder Kohle:
Oellösung des einfachen
oder Doppelderivates.. 10 bis 20 pCt.,
Alkalichlorat..... 80 bis 65 -
Stärke (Kohle)..... 10 bis 15 -
- b) ohne Stärke oder Kohle:
Oellösung des einfachen
oder Doppelderivates.. 20 bis 30 pCt.,
Alkalichlorat..... 80 bis 70 -

Beispiele specieller Zusammensetzung sind:

Kaliumchlorat 3 g,
Oellösung von Nitronaphtalin
(mit gleichen Theilen be-
wirkt)..... 400 g,
Stärke..... 600 g.

Natriumchlorat 800 g,
Oellösung von Pikronitro-
naphtalin (mit gleichen
Theilen hergestellt)..... 200 g.

Natriumchlorat 750 g,
Oellösung von Pikronitro-
naphtalin (wie oben)..... 200 g,
Stärke 50 g.

Natriumchlorat 300 g,
Azobenzol 70 g,
Ricinusöl 30 g.

Kaliumchlorat 400 g,
Pikroazobenzol 60 g,
Ricinusöl 40 g.

Kaliumchlorat 800 g,
Mononitronaphtalin 120 g,
Specköl 80 g.

Kaliumchlorat 800 g,
Mononitronaphtalin 120 g,
Pikrinsäure 20 g,
Specköl 60 g.

Kaliumchlorat 800 g,
Mononitronaphtalin 120 g,
Ochsenklauenöl 80 g.

Kaliumchlorat 800 g,
Mononitronaphtalin 120 g,
Pikrinsäure 20 g,
Ochsenklauenöl 60 g.

Kaliumchlorat 800 g,
Mononitronaphtalin 120 g,
Fischöl 80 g.

Kaliumchlorat 800 g,
Mononitronaphtalin 120 g,
Pikrinsäure 60 g,
Fischöl 20 g.

Kaliumchlorat 800 g,
Mononitrobenzin 120 g,
Mononitronaphtalin 20 g,
Talg 60 g.

Für minderwerthige Sprengstoffe wird von der gänzlichen Lösung der einfachen oder verbundenen Derivate abgesehen, indem man letztere vor dem Zumischen des Chlorates, mit oder ohne Hinzufügung von Kohle oder Kohlehydraten, mit warmem Oel gut durchfeuchtet.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Chloratsprengstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man das fein gepulverte Chlorat oder Perchlorat zusammenknetet mit der Lösung eines aromatischen Nitroderivates oder eines aromatischen Azoderivates bzw. von Gemengen oder Verbindungen aus solchen in einem pflanzlichen oder thierischen Oel, mit oder ohne Zusatz von Kohle oder Kohlehydraten.
2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, bei welcher die Lösung des oder der betreffenden Derivate mit einer solchen Menge Oel, welche dessen

Ausschwitzen verhindert, in der Wärme hergestellt und die Zumischung des Chlorates sowie der Kohle bezw. des Kohlehydrates bei einer die Dünnsflüssigkeit der Lösung sichernden Temperatur vorgenommen wird.

3. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, bei welcher statt einer Lösung des oder der Derivate letztere nur mit dem pflanzlichen oder thierischen Oel in der Wärme durchfeuchtet angewendet werden.